KONDENSATION VON BUTYRCHLORAL UND BUTYRCHLORALHYDRAT MIT MALONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

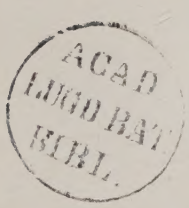
DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG



VORGELEGT VON

ERICH STRAUBE

AUS WEHLHEIDEN b. CASSEL.

HALLE a. S.
HOFBUCHDRUCKEREI VON C. A. KAEMMERER & CO.
1908.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. **Volhard.**

Dem Andenken meines lieben Vaters

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0059

I. Theoretischer Teil.

Perkin[1]) hat eine Synthese gefunden, nach welcher aus Aldehyden, wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid α-, β-ungesättigte Säuren entstehen. Da jedoch diese Synthese an dem Übelstande leidet, dass die Ausbeuten in vielen Fällen geringe sind, so ging das Streben verschiedener Forscher dahin, ein Verfahren aufzufinden, welches günstigere Resultate liefert. Besonders war es Doebner, dem es gelang, durch Anwendung von tertiären aromatischen Aminen als Kondensationsmittel aus Aldehyden und Malonsäure ungesättigte Säuren in befriedigender Ausbeute darzustellen. So gewann er aus Krotonaldehyd, Malonsäure und Pyridin die Sorbinsäure[2]) = $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$. Aus Akroleïn, Malonsäure und Pyridin erhielt er die β-Vinylakrylsäure[3]) = $CH_2 : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$. Wandte er statt des Akroleïns das homologe α-Methyl, β-Äthylakroleïn an, so entstand die γ-, ε-Dimethylsorbinsäure[4]) = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot COOH$. Die Kondensation von Zimtaldehyd mit Malonsäure bei Gegenwart von Pyridin führte zur Cinnamenylakrylsäure[5]) = $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$. Die Pyridinsynthese zeigte sich des Weiteren anwendbar auf Aldehydsäuren und Dialdehyde. Aus Glyoxylsäure und

1) J. 1877,789.
2) Ber. 33,2140—2142.
3) Ber. 35,1136.
4) Ber. 35,1143.
5) Ber. 35,2137.

Malonsäure bildete sich Fumarsäure[1]) = HOOC·CH:CH·COOH, aus Glyoxal und Malonsäure die Mukonsäure[1]) = HOOC·CH:CH·CH:CH·COOH.

In den vorerwähnten Fällen verläuft die Reaktion so, dass zuerst der betreffende Aldehyd sich an die Malonsäure addiert unter Bildung einer β-Oxydikarbonsäure:

$$R \cdot CHO + CH_2 (COOH)_2 = R \cdot CHOH \cdot CH (COOH)_2$$

Aus dieser Säure wird dann im weiteren Verlaufe des Prozesses Wasser und Kohlendioxyd abgespalten, und es resultieren α-, β-ungesättigte Säuren. Unter bestimmten Bedingungen konnte nur Wasserabspaltung beobachtet werden, z. B. bei der Bildung der Krotonalmalonsäure[2]) = $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH:C(COOH)_2$ und Cinnamylidenmalonsäure[3]) = $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(COOH)_2$, und man gelangte so zu α-, β-ungesättigten Dikarbonsäuren.

In anderer Weise verläuft die Reaktion bei der Einwirkung gechlorter Aldehyde, z. B. des Chlorals auf die Malonsäure. Garzarolli von Thurnlackh erhielt durch Kondensation von Choral mit Malonsäure nicht, wie er erwartete, die γ-Trichlorkrotonsäure[4]) = $CCl_3 \cdot CH:CH \cdot COOH$, sondern die β-oxy, γ-trichlor-Buttersäure.[4]) Dieselbe Beobachtung machte Doebner bei der Einwirkung des Chorals auf die Homologen der Malonsäure bei Gegenwart von Pyridin. Er erhielt ebenfalls nicht die Homologen der Trichlorkrotonsäure, sondern lediglich die der β-oxy-, γ-trichlor-Buttersäure.[5])

Diese Beobachtungen veranlassten mich, statt des Chlorals einen anderen chlorierten Aldehyd der Kondensation mit Malonsäure und Pyridin zu unterwerfen. Ich wählte das Butyrchloral[6]) = $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CHO$, welches von Krämer und Pinner im Jahre 1871 zum ersten Male durch Einleiten

1) Ber. 35,1147.
2) Riedel A. 361,89.
3) Ber. 36, 4318.
4) M. 12,557.
5) Ber. 38,2733—37 und 2737—42.
6) A. 179,26.

von Chlor in Paraldehyd erhalten wurde. Das Butyrchloral stellte ich nach ihren Angaben, nur mit einigen Abänderungen des Verfahrens, dar, und zwar erzielte ich durch diese sowohl eine Vereinfachung der Methode als auch bessere Ausbeuten.

Bei den Versuchen, Butyrchloral und Malonsäure mit Pyridin zu kondensieren, fand ich, dass zu diesem Zwecke das freie Butyrchloral wenig geeignet ist, dagegen das Butyrchloralhydrat sich sehr gut mit Malonsäure und Pyridin in Wechselwirkung bringen lässt, und letzteres wesentlich bessere Ausbeuten liefert. Der Verlauf der Reaktion kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$CH_3 \cdot CH\,Cl \cdot C\,Cl_2 \cdot CH\,(OH)_2 + CH_2\,(COOH)_2 = CO_2 + H_2O + CH_3 \cdot CH\,Cl \cdot C\,Cl_2 \cdot CH\,OH \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Es entsteht also eine β-oxy-, γ-dichlor-, δ-monochlor-Kapronsäure. Diese Säure hat die Eigenschaft einer β-Oxysäure, denn durch Wasserabspaltung entsteht daraus eine α-, β-ungesättigte Säure, die Trichlor-α-, β-dihydrosorbinsäure: $CH_3 \cdot CH\,Cl \cdot C\,Cl_2 \cdot CH : CH \cdot COOH$. Die Oxysäure gibt ein gut kristallisierendes Natriumsalz, welches durch Erwärmen in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung mit Schwefelsäure die entsprechenden Ester liefert. Lässt man auf die freie Säure $P\,Cl_5$ einwirken, so erhält man nicht das Chlorid einer Tetrachlorkapronsäure: $CH_3 \cdot CH\,Cl \cdot C\,Cl_2 \cdot CH\,Cl \cdot CH_2 \cdot CO\,Cl$, sondern das Chlorid der Trichlordihydrosorbinsäure. Folgende Gleichung soll die Reaktion veranschaulichen:

$$3\,CH_3 \cdot CH\,Cl \cdot C\,Cl_2 \cdot CH\,OH \cdot CH_2 \cdot COOH + 3\,P\,Cl_5 = 3\,CH_3 \cdot CH\,Cl \cdot C\,Cl_2 \cdot CH : CH \cdot CO\,Cl + PO\,Cl_3 + 9\,H\,Cl + P_2\,O_5$$

Die Säure verhält sich daher analog der Äthylenmilchsäure und anderen β-Oxysäuren.

Versuche, aus der Trichloroxysäure ein Molekül Chlorwasserstoff abzuspalten und so zu einer Dichloroxydihydrosorbinsäure: $CH_3 \cdot C\,Cl : C\,Cl \cdot CH\,OH \cdot CH_2 \cdot COOH$ zu gelangen, verliefen ergebnislos.

Wird obiger Säure, wie schon erwähnt, ein Molekül Wasser entzogen, so gelangt man zur Trichlordihydrosorbin-

säure. Diese unterscheidet sich von der genannten dadurch, dass sie eine α-, β-ungesättigte Säure ist. Als solche wird sie durch Oxydation gespalten, und man erhält die Trichlorbuttersäure:[1]) $CH_3 \cdot CH\,Cl \cdot C\,Cl_2 \cdot COOH$. Dies bestätigt die Annahme, dass die Doppelbindung sich in α-, β-Stellung, beziehungsweise das Hydroxyl in β-Stellung von dem Karboxyl befindet. Die Oxydation wird durch die Gleichung formuliert:

$$CH_3 \cdot CH\,Cl \cdot C\,Cl_2 \cdot \overset{\beta}{CH} : \overset{\alpha}{CH} \cdot COOH + 4\,O = CH_3 \cdot CH\,Cl \cdot C\,Cl_2 \cdot COOH + (COOH)_2$$

Eigentümlicherweise lagert die Trichlordihydrosorbinsäure kein Brom an. Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird sie in Kapronsäure übergeführt. Dadurch ist der Beweis erbracht, dass sie, wie auch die entsprechende Oxysäure, eine unverzweigte Kette von sechs Kohlenstoffatomen wie die Kapronsäure enthalten muss. Zu ihrer Identifizierung wurde das Silbersalz dargestellt. Versuche, von der Trichlordihydrosorbinsäure ein Molekül Chlorwasserstoff abzuspalten, um die Dichlorsorbinsäure: $CH_3 \cdot C\,Cl : C\,Cl \cdot CH : CH \cdot COOH$ zu erhalten, misslangen.

Dagegen glückte es mir, an γ-, δ-Stelle durch Einwirkung von Zinkstaub auf Säure und Äthylester zwei Atome Chlor abzuspalten und so zu der γ-Monochlorsorbinsäure und ihrem Äthylester zu gelangen nach den Gleichungen:

$CH_3 \cdot CH\,Cl \cdot C\,Cl_2 \cdot CH : CH \cdot COOH + Zn = Zn\,Cl_2 + CH_3 \cdot CH : C\,Cl \cdot CH : CH \cdot COOH$ und $CH_3 \cdot CH\,Cl \cdot C\,Cl_2 \cdot CH : CH \cdot COO\,C_2\,H_5 + Zn = Zn\,Cl_2 + CH_3 \cdot CH : C\,Cl \cdot CH : CH \cdot COO\,C_2\,H_5$.

1) Ber. 3,389.

II. Experimenteller Teil.

Darstellung des Butyrchloralhydrates[1]) und des Butyrchlorals.

500 g Paraldehyd wurden in einen Kolben gebracht, und dieser mit Rückflusskühler versehen. Der Kolben tauchte in ein grosses Nutschgefäss mit zwei Tubuli; in den unteren trat Wasser ein, aus dem oberen floss es ab. In den Paraldehyd wurde Chlor eingeleitet, und man achtete darauf, dass das im Kolben angebrachte Thermometer nicht über 15° stieg. Wurde bei der niederen Temperatur kein Chlor mehr absorbiert, so unterliess man die Kühlung und erwärmte zuerst gelinde, später bis zum Sieden auf dem Wasserbade. Wurde bei 100° kein Chlor mehr aufgenommen, verdünnte man den Kolbeninhalt mit Wasser, neutralisierte mit frisch gefälltem kohlensauren Kalke und destillierte aus einem siedenden Kochsalzbade im Wasserdampfstrome über. Das in der Vorlage erstarrte Butyrchloralhydrat wurde aus Wasser umkristallisiert. Schmelzpunkt 78°.

Das Hydrat wurde weiter im Salzsäurestrome destilliert. Hierbei wurde zwecks Ausschlusses der Feuchtigkeit für luftdichten Verschluss zwischen Kolben, Verlängerungsrohr und Vorlage gesorgt, ausserdem letztere mit einem Chlorkalciumröhrchen versehen. Bei einer nochmaligen Fraktionierung zeigte das freie Butyrchloral den Siedepunkt 164°—165°.

1) Pinner A. 179,26.

Kondensation von Butyrchloral mit Malonsäure.

20 g Butyrchloral wurden mit 20 g Malonsäure und 20 g Pyridin im lebhaft siedenden Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, bis die Kohlendioxydentwickelung aufhörte, was nach Verlauf von ungefähr drei Stunden geschehen war. Das Reaktionsprodukt wurde auf 0^0 abgekühlt und in überschüssige verdünnte Schwefelsäure von derselben Temperatur eingetragen, wobei sich eine schwarze, teerartige, nicht erstarrungsfähige Masse abschied. Man schüttelte sodann mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuumexsikkator blieb ein Öl zurück, das beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrte. Die braune festgewordene Masse löste sich in Natriumkarbonat unter Aufbrausen. Diese Lösung wurde ausgeäthert, bis der Äther sich farblos zeigte, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und abermals mit Äther ausgeschüttelt. Dieser Ätherauszug wurde über Chlorkalcium getrocknet und dann im Vakuumexsikkator eingedunstet. Es hinterblieb eine braungefärbte kristallinische Masse, indes in so geringer Menge, dass Kristallisationsversuche nicht vorgenommen werden konnten.

Kondensation von Butyrchloralhydrat mit Malonsäure.

20 g Butyrchloralhydrat, 20 g Malonsäure und 20 g Pyridin werden im lebhaft siedenden Wasserbade vier Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das braune, zähe Reaktionsgemisch wird nach dem Erkalten in mit Eiswasser gekühlte verdünnte Schwefelsäure in dünnem Strahle unter Umrühren eingetragen, worauf sich farblose Blättchen ausscheiden. Dieselben werden abgesaugt. Das zurückgebliebene Filtrat wird dreimal ausgeäthert, und die ätherische Lösung über Chlorkalcium getrocknet. Der grösste Teil des Äthers wird dann abdestilliert und die konzentrierte ätherische Lösung in einer Kristallisierschale im Vakuumexsikkator eingedunstet. Sie repräsentiert nach einiger Zeit einen gelbgefärbten, stark nach Eisessig riechenden Sirup. (Der Eisessig verdankt seine Existenz der

Malonsäure, aus der er durch Kohlendioxydabspaltung entsteht.) Nach längerem Stehen im Vakuumexsikkator erstarrt der Rückstand in sphäroïden Kristallen. Zur Reinigung von zurückgebliebenem Pyridin und unverändertem Butyrchloralhydrate wird das auf erwähnte Weise erhaltene Rohprodukt in Natriumkarbonat gelöst. Zunächst bleibt die Lösung klar. — Schüttelt man jedoch kräftig, so fallen reichliche kleine Kristalle aus, die das Natriumsalz der Säure vorstellen. Dieser Niederschlag wird abgesaugt. Das Filtrat wird solange mit Äther ausgeschüttelt, bis derselbe farblos geworden ist. Sodann wird wiederum unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich ein wenig gefärbter kristallinischer Brei abscheidet. Dieser lässt sich sowohl aus Wasser, als aus Benzol umkristallisieren. Aus beiden erhält man grosse sechsseitige Blättchen. Da jedoch aus Wasser bei einigermassen höherer Temperatur oder in konzentrierterer Lösung keine Kristalle, sondern ein Öl ausfällt, wählt man als Kristallisationsmittel das Benzol. Bei freiwilliger Verdunstung kristallisieren aus viel Wasser lange vierseitige Prismen. Die Säure zeigt sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigäther und Aceton in der Kälte sehr leicht löslich, unlöslich in Petroläther. Schmelzpunkt 102°.

Die Analysen ergeben Werte, die auf die β-oxy-, γ-dichlor, δ-monochlor-Kapronsäure: $CH_3 \cdot CH\,Cl \cdot C\,Cl_2 \cdot CH\,OH \cdot CH_2 \cdot COOH$ stimmen.

0,1179 g Substanz gaben 0,1320 g CO_2 und 0,0435 g H_2O
0,2680 g Substanz gaben 0,4898 g Ag Cl

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6 H_9 O_3 Cl_3$	
C = 30,57%	30,5%
H = 3,9%	4,1%
Cl = 45,24%	45,5%

Trichloroxykapronsaures Natrium:
$CH_3 \cdot CH\,Cl \cdot C\,Cl_2 \cdot CH\,OH \cdot CH_2 \cdot COO\,Na + 3\,H_2O$.

Dieses wird, wie oben angegeben, durch Lösen der Säure in Natriumkarbonat erhalten. Das abgesaugte Produkt wird mit Wasser, Weingeist und Äther gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Es bildet lange, weisse Nadeln, hat den Schmelzpunkt 91° und enthält drei Moleküle Kristallwasser, die es bei längerem Erwärmen auf 100° wieder abgibt. Es ist unlöslich in Äther, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol.

0,5535 g Substanz verloren 0,0941 g H_2O
0,1576 g „ gaben 0,2259 g Ag Cl
0,1644 g „ „ 0,0364 g Na_2SO_4

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_{14}O_6Cl_3Na$	
$H_2O = 17{,}17\%$	$17{,}01\%$
$Cl = 34{,}20\%$	$34{,}00\%$
$Na = 7{,}36\%$	$7{,}17\%$

Zur Chlorwasserstoffabspaltung an γ-, δ-Stelle der Trichloroxykapronsäure liess ich zwei Moleküle alkoholisches Kali auf dieselbe in der Kälte wirken. Dabei wurde jedoch der eine Teil der Säure zersetzt, während der andere unverändert zurückgewonnen wurde. Dasselbe Ergebnis lieferte alkoholisches Ammoniak in der Hitze.

Trichloroxykapronsäuremethylester:

$CH_3 \cdot CH\,Cl \cdot C\,Cl_2 \cdot CH\,OH \cdot CH_2 \cdot COO\,CH_3$

5 g Natriumsalz werden in 40 ccm Methylalkohol gelöst, diese Lösung mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und fünf Stunden im Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt. Der Methylalkohol wird dann abdestilliert, der Rückstand mit Soda und Eiswasser behandelt, und der als Öl abgeschiedene Ester in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und dem darauf folgenden Abdestillieren des Äthers wird der Ester im Vakuum fraktioniert. Er geht als farbloses dickes, aromatisch riechendes Öl bei 150° unter 12 mm Druck über.

0,2186 g Substanz ergaben 0,1765 g CO_2 und 0,0760 g H_2O
0,1476 g „ „ 0,2582 g Ag Cl

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7 H_{11} O_3 Cl_3$	
C = 33,7 %	33,7 %
H = 4,41 %	4,7 %
Cl = 42,7 %	42,8 %

Trichloroxykapronsäureäthylester:

$CH_3 \cdot CH\,Cl \cdot C\,Cl_2 \cdot CH\,OH \cdot CH_2 \cdot COO\,C_2 H_5$

Er wird nach demselben Verfahren dargestellt. Er siedet bei 138° unter 13 mm Druck und bildet ein angenehm riechendes Öl, dass nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur zu grossen vierseitigen Blättchen erstarrt.

0,1530 g Substanz ergaben 0,2479 g Ag Cl

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8 H_{13} O_3 Cl_3$	
Cl = 40,4 %	40,7 %

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde im Beckmannschen Apparate nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung vorgenommen.

I. 0,1780 g Substanz in 19,60 g Benzol ergaben die Gefrierpunktserniedrigung 0,165.
II. 0,2015 g Substanz in 29,78 g Benzol ergaben die Gefrierpunktserniedrigung 0,13.

Berechnet für:	Gefunden:		Im Mittel:
$C_8 H_{13} O_3 Cl_3$	I.	II.	
M = 263,5	269	255	262

In der Erwartung, aus den beiden Estern der Oxysäure die Ester der ungesättigten Säure durch Wasserabspaltung zu erhalten, destillierte ich sie unter gewöhnlichem Druck. Sie zersetzten sich jedoch vollkommen unter Abgabe von Salzsäuredämpfen.

Versuche zur Wasserabspaltung von der Trichloroxykapronsäure.

Der Trichloroxysäure als β-Oxysäure glaubte ich mit Leichtigkeit ein Molekül Wasser entziehen zu können, um die entsprechende ungesättigte Säure zu bekommen. Die gewöhnliche Darstellungsweise von α-, β-ungesättigten Säuren aus β-Oxysäuren, das Kochen mit zehnprozentiger Natronlauge, konnte hier jedoch keine Anwendung finden, da sie durch ihre Einwirkung auf die Chloratome zur vollständigen Zersetzung der Säure führte. Daher stellte ich Versuche mit anderen Wasser abspaltenden Mitteln an, die jedoch nicht die erhoffte Wirkung auf die Säure hatten. Konzentrierte Schwefelsäure, welche die Oxysäure leicht löst, erwies sich trotz dreitägigen Stehens bei gewöhnlicher Temperatur wirkungslos, während sie beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade die Substanz verkohlte. Essigsäureanhydrid übte bei Zimmertemperatur auf die Säure keinen Einfluss, während es dieselbe in der Hitze zerstörte. Das Erhitzen im Ölbade blieb ebenfalls erfolglos, entweder wurde die Oxysäure zurückgewonnen, oder sie hatte sich zersetzt. Da die freie Säure sich zur Wasserabspaltung als unbrauchbar erwiesen hatte, stellte ich in dieser Richtung einen Versuch mit dem Natriumsalze an.

Darstellung der Trichlorhydrosorbinsäure aus trichloroxykapronsaurem Natrium.

5 g feinpulverisiertes, wasserfreies trichloroxykapronsaures Natrium werden in einem Kölbchen mit 3 g Essigsäureanhydrid übergossen. Beim Schütteln tritt dann starke Erhitzung und Verflüssigung des Reaktionsgemisches ein. Zur Vervollständigung der Reaktion wird einen Tag stehen gelassen. (Zu diesem Zwecke auf dem Wasserbade zu erwärmen, empfiehlt sich nicht, da dies eine grössere oder geringere Zersetzung zur Folge hat.) Das Reaktionsgemisch ist dann in Form kleiner Nadeln erstarrt. Dasselbe wird mit ziemlich

viel Wasser und Natriumkarbonat bis zur alkalischen Reaktion versetzt und ausgeäthert. Sodann wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Eindunsten dieses Ätherauszuges hinterbleibt ein nach Eisessig riechender Sirup, der nach kurzem Stehen im Vakuumexsikkator zu radial angeordneten Kristallen erstarrt, welche bei der Kristallisation aus Petroläther schöne farblose Nadeln bilden. Schmelzpunkt 78°.

Die Trichlorhydrosorbinsäure: $CH_3 \cdot CH\,Cl \cdot C\,Cl_2 \cdot CH : CH \cdot COOH$ ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich mit Ausnahme des Wassers, in dem sie in der Hitze sich nur zu einem sehr geringen Teile löst. Aus viel heissem Wasser kristallisiert sie in farblosen Blättchen aus. Gegen Alkali wie gegen Alkalikarbonat ist sie sehr empfindlich, da diese bereits in der Kälte bei längerem Stehen oder bei gelinder Erwärmung ihre Zersetzung herbeiführen.

I. 0,1386 g Substanz lieferten 0,1669 g CO_2 und 0,0449 g H_2O
II. 0,2026 g „ „ 0,2476 g CO_2 „ 0,0634 g H_2O
0,1265 g „ ergaben 0,2480 g Ag Cl

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_6 H_7 O_2 Cl_3$	I.	II.
C = 33,1%	32,84%	33,3%
H = 3,22%	3,61%	3,48%
Cl = 48,90%	48,55%	

Trichlorhydrosorbylchlorid:

$CH_3 \cdot CH\,Cl \cdot C\,Cl_2 \cdot CH : CH \cdot CO\,Cl$

5 g der Trichloroxysäure werden mit derselben Menge Phosphorpentachlorid in einer trockenen Reibschale verrieben. Unter heftiger Reaktion, bei der reichliche Chlorwasserstoffdämpfe entweichen, verflüssigt sich das Reaktionsgemisch. Dieses wird in einen Fraktionierkolben gebracht und einer Destillation im Vakuum unterworfen. Nachdem bei 70° unter 10 mm Druck eine geringe Menge Phosphoroxychlorid übergegangen ist, steigt das Thermometer rasch auf 109°, bei

welcher Temperatur das Chlorid konstant übergeht. Dasselbe wird einer zweiten Fraktionierung unterworfen, bei der es den nämlichen Siedepunkt zeigt.

Das Trichlorhydrosorbylchlorid bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von sanftem Chloridgeruche. Es hat die Eigentümlichkeit, selbst in festverschlossenem Gefässe, sich zunächst schwachblau, dann violett und schliesslich tief indigoblau zu färben. Diese Färbung ist keine Oxydationswirkung. 2 g Chlorid, die in absolutem Äther gelöst waren, färbten sich nicht blau, als ein trockener Luftstrom diese passierte. Das Chlorid sinkt, in Wasser gebracht, als schweres Öl zu Boden, ohne sich mit ihm bei gewöhnlicher Temperatur umzusetzen. Dies geschieht erst nach ziemlich langen Erhitzen im Wasserbade. Man erhält dann die oben beschriebene Trichlorhydrosorbinsäure in reinem Zustande. Die Umsetzung erfolgt quantitativ.

0,1345 g Substanz ergaben 0,3292 g Ag Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6 H_6 OCl_4$	
$Cl = 60,1\,\%$	$59,82\,\%$.

Darstellung der Trichlorhydrosorbinsäure aus dem Trichlorhydrosorbylchlorid.

Das Chlorid wird mit Wasser versetzt und so lange im lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt, bis der Geruch nach Chlorid verschwunden ist. Dann wird unter Umrühren in Eiswasser gegossen, die fest abgeschiedene Säure abgesaugt und aus Petroläther umkristallisiert. Sie wurde durch ihren Schmelzpunkt = 78° und ihre Eigenschaften als identisch mit der nach der früher erwähnten Methode erhaltenen Säure erkannt.

Trichlorhydrosorbinsäureamid:

$CH_3 \cdot CH\,Cl \cdot C\,Cl_2 \cdot CH : CH \cdot CO\,NH_2$.

Zu konzentriertem wässrigen Ammoniak, welches man mit Eiswasser auf 0° kühlt, wird das Chlorid unter Um-

rühren zutropfen gelassen. Sofort bildet sich ein weisser kristallinischer Niederschlag. Derselbe wird abgesaugt und mit Wasser gründlich ausgewaschen. Das Amid kristallisiert aus Weingeist und Wasser in langen weissen Nadeln. Schmelzpunkt 90°.

0,1370 g Substanz lieferten 8 ccm Stickgas bei 10° unter 736 mm Druck.

0,2187 g Substanz ergaben 0,4285 g Ag Cl.

Berechnet für: $C_6 H_8 ON Cl_3$	Gefunden:
N = 6,5%	6,74%
Cl = 48,8%	48,30%.

Trichlorhydrosorbinsäuremethylester:

$$CH_3 \cdot CH Cl \cdot C Cl_2 \cdot CH : CH \cdot COO CH_3.$$

Das Chlorid wird tropfenweise in die doppelte Menge Methylalkohol eingetragen. Da dieser bei gewöhnlicher Temperatur infolge der Reaktionswärme ins Sieden gerät, so wird mit Eiswasser gekühlt. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man noch zwei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Das Reaktionsprodukt, das nun einen angenehmen Estergeruch besitzt, wird mit Eiswasser und Sodalösung behandelt und mit Äther ausgeschüttelt, dieser getrocknet und schliesslich abdestilliert. Beim Fraktionieren im Vakuum zeigt der Trichlorhydrosorbinsäuremethylester den Siedepunkt = 122° unter einem Drucke von 9 mm. Er stellt ein farbloses Öl vor von fruchtartigem Geruche.

0,1684 g Substanz ergaben 0,2263 g CO_2 und 0,0626 H_2O.
0,1635 g „ „ 0,3011 g Ag Cl.

Berechnet für: $C_7 H_9 O_2 Cl_3$	Gefunden:
C = 36,30%	36,64%
H = 3,89%	4,13%
Cl = 45,60%	45,56%.

Trichlorhydrosorbinsäureäthylester:

$CH_3 \cdot CH\,Cl \cdot C\,Cl_2 \cdot CH : CH \cdot COO\,C_2\,H_5$.

Das Darstellungsverfahren ist dasselbe wie beim Methylester. Der Äthylester siedet bei 129° unter 11 mm Druck. Er ist ein farbloses Öl, das in einer Kältemischung nicht erstarrt.

0,1574 g Substanz ergaben 0,2747 g Ag Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8\,H_{11}\,O_2\,Cl_3$	
Cl = 43,38%	43,2%.

Oxydation der Trichlorhydrosorbinsäure.

Zu diesem Zwecke zeigt sich eine alkalische Permanganatlösung als nicht verwendbar, da diese durch ihren Angriff auf die Chloratome Zersetzung der Säure herbeiführt.

Die Oxydation wird daher in saurer Permanganatlösung vorgenommen.

3 g Trichlorhydrosorbinsäure werden mit viel Wasser und verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Dann gibt man eine vierprozentige Kaliumpermanganatlösung in kleinen Portionen so lange zu, bis die rote Färbung bestehen bleibt. Sodann wird ausgeäthert und die ätherische Lösung getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der sirupdicke Rückstand unter gewöhnlichem Drucke fraktioniert. Unter ziemlich bedeutender Zersetzung destilliert eine Säure über, die den Siedepunkt 236—238° zeigt, in der Vorlage sofort in kleinen weissen Nadeln erstarrt und sich als Trichlorbuttersäure[1]) erweist.

Reduktion der Trichlorhydrosorbinsäure.

Bei den Versuchen, die Säure mit Jodwasserstoff und Eisessig oder mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor in der Bombe zu reduzieren, gelangte ich zu keinem Resultate. Im ersten Falle trat Verkohlung ein. Bei dem zweiten

1) Pinner, B. 3,389.

Versuche war die Reduktion jedenfalls zu energisch verlaufen und hatte zur Bildung von Kohlenwasserstoffen geführt.

Daher wandte ich ein sanfteres Reduktionsmittel an in der Gestalt des Natriumamalgams.

2 g Säure werden in einem Präparatenglase mit viel Wasser versetzt und mit Natronlauge neutralisiert. Die Säure geht in Lösung. Unter Kühlung mit Eiswasser wird dann portionsweise 200 g zweiprozentiges Natriumamalgam zugesetzt. Ist die Gasentwickelung einen halben Tag vor sich gegangen, so lässt man die Reduktion bei Zimmertemperatur sich fortsetzen. Später, wenn keine Gasblasen mehr aufsteigen, erwärmt man auf dem Wasserbade. Nach Beendigung der Reaktion wird das Quecksilber im Scheidetrichter von der wässrigen Schicht getrennt. (Versetzt man von dieser eine Probe mit Salpetersäure und Silbernitrat, so findet reiche Abscheidung von Chlorsilber statt.) Dieselbe wird mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet, und der Äther abdestilliert. Der Rückstand verbreitet beim Fraktionieren einen intensiven Geruch nach Schweiss und zeigt den Siedepunkt = 168°, der mit dem Siedepunkte der Kapronsäure genau übereinstimmt. Das Destillat enthält kein Chlor mehr und ist beständig gegen alkalische Permanganatlösung. Zur weiteren Identifizierung mit der Kapronsäure wurde das Silbersalz dargestellt, und dieses analysiert.

0,2246 g Substanz ergaben 0,0109 g Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_{11}O_2Ag$	
Ag = 48,43 %	48,5 %

Versuche zur Chlorwasserstoffabspaltung von der Trichlorhydrosorbinsäure.

In der Absicht, die γ-, δ-Dichlorsorbinsäure darzustellen, behandelte ich die Trichlorhydrosorbinsäure mit verschiedenen Chlorwasserstoff abspaltenden Mitteln. Trotz Anwendung

genau theoretisch berechneter Mengen konnte ich jedoch nicht zum Ziele gelangen. Alkoholisches und wässriges Kali wirkten in der Kälte nicht ein, zersetzten jedoch schon bei gelinder Erwärmung den einen Teil vollständig, während sie den anderen unangegriffen liessen. Ebenso verhielten sich Pyridin und Chinolin. Lösungen von diesen in Äther und Benzol blieben beim Kochen ohne Einwirkung. Auch die Behandlung mit Kaliumacetat in Eisessig oder Alkohol hatte den Erfolg, dass ein Teil vollständig zersetzt, der andere unverändert zurückgewonnen wurde. — Versuche, vom Trichlorhydrosorbinsäureäthylester Chlorwasserstoff durch Kochen mit Pyridin und Chinolin oder Kaliumacetat in Alkohol und Eisessig abzuspalten, verliefen ebenso ergebnislos wie bei der freien Säure.

Darstellung der γ-Chlorsorbinsäure:

$CH_3 \cdot CH : C\,Cl \cdot CH : CH \cdot COOH.$

Da ich zunächst der Ansicht war, der Ester der Trichlorhydrosorbinsäure sei zur Abspaltung der Chloratome an γ-, δ-Stelle wegen seiner grösseren Beständigkeit geeigneter als die freie Säure, löste ich denselben in Toluol und kochte mit der theoretisch berechneten Menge Natriumdraht. Es trat eine vollständige Zersetzung des Esters ein. Weniger energisch wirkende Mittel, wie Magnesiumspäne und Antimonpulver führten zu keiner Veränderung des ursprünglichen Esters. Daher entschloss ich mich, einen Versuch mit der freien Säure vorzunehmen.

5 g Trichlorhydrosorbinsäure werden mit ungefähr 50 ccm Wasser versetzt und so viel Weingeist zugegeben, dass die Säure eben in Lösung geht. Trägt man dann in kleinen Portionen 5 g Zinkstaub ein, so findet starke Erwärmung statt, sodass die Flüssigkeit kurze Zeit ins Sieden gerät. (Entnimmt man ihr eine kleine Probe und versetzt mit Salpetersäure und Silbernitrat, so erhält man einen reichen Niederschlag von Chlorsilber.) Dann wird noch längere Zeit stehen gelassen und zum Schluss unter häufigem Um-

schütteln auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Löst man nun das überschüssige Zink in verdünnter Schwefelsäure, so scheiden sich beim Erkalten Nadeln aus, die abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert werden.

Die γ-Chlorsorbinsäure bildet lange schöne Nadeln, die wie Asbest aussehen und hat den Schmelzpunkt 116°. Sie ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig.

0,1237 g Substanz lieferten 0,2235 g CO_2 und 0,0518 g H_2O
0,0858 g „ ergaben 0,0831 g Ag Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6 H_7 O_2 Cl$	
C = 49,13%	49,27%
H = 4,78%	4,65%
Cl = 24,23%	23,95%

γ-Chlorsorbinsäureäthylester:

$CH_3 \cdot CH : C\,Cl \cdot CH : CH \cdot COOH$.

3 g Trichlorhydrosorbinsäureäthylester werden in Wasser und Weingeist gelöst, zu dieser Lösung 3 g Zinkstaub gegeben. Unter öfterem Umschütteln wird vier Stunden am Steigrohre auf dem Wasserbade erwärmt. Mit Salpetersäure und Silbernitrat lässt sich dann die Chlorwasserstoffbildung nachweisen. Der Überschuss an Zinkstaub wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und der Ester in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers destilliert der Ester bei 138° unter 13 mm Druck über.

Der γ-Chlorsorbinsäureäthylester bildet ein schwach nach Pfefferminz riechendes, farbloses Öl, das in einer Kältemischung sofort zu glänzenden Blättchen erstarrt.

0,1829 g Substanz ergaben 0,1494 g Ag Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8 H_{11} O_2 Cl$	
Cl = 20,4%	20,21%

Lebenslauf.

Ich, Erich Straube, wurde am 17. April 1885 zu Wehlheiden b. Cassel als Sohn des verstorbenen Wilhelm Straube und seiner Ehefrau Friderike geb. Meitrodt geboren. Ich besuchte die Oberrealschule zu Hannover, das Realgymnasium und Gymnasium zu Nordhausen und seit Ostern 1903 das Gymnasium zu Erfurt, das ich Ostern 1904 mit dem Reifezeugnis verliess. Ich bezog die Universität Halle, studierte Naturwissenschaften, besonders Chemie und bestand das Verbandsexamen im Januar 1906. Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Übungen bei den Herren Professoren und Dozenten:

Volhard, Vorländer, Doebner †, v. Fritsch †, Grenacher, Taschenberg, Dorn, Klebs, Metz, Küster, Schulz, Ebbinghaus, Uphues.

Allen diesen Herren spreche ich meinen herzlichsten Dank aus. Zum besonderen Danke bin ich dem Herrn Prof. Dr. Vorländer verpflichtet, unter dessen Leitung ich vorliegende Arbeit ausgeführt habe. Dem Assistenten des Laboratoriums Herrn Dr. Riedel danke ich für die liebenswürdige Unterstützung.